

铜金属纳米线的制备及其图案化

周迪, 余希林, 宋国君, 孙岫, 刘曦

(青岛大学化学化工与环境学院, 山东 青岛 266071)

摘要:采用电化学沉积法在孔径为 200 nm 的阳极氧化铝膜 AAO 模板中成功制备了 Cu 金属纳米线阵列, 结合紫外线光刻法组装了图案化铜纳米线阵列。电化学沉积法可通过控制沉积时间来获得具有不同长径比的铜纳米线阵列; 图案化的纳米线排列规整, 高度有序; 且纳米线组成的形状与掩膜相同。

关键词:铜纳米线; 电化学沉积法; 图案化; AAO

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0042-03

Synthesis and patterning of Cu nanowires

ZHOU Di, SHE Xi-lin, SONG Guo-jun, SUN Xun, LIU Xi

(Department of Chemical and Environment Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract: Cu nanowires are successfully prepared via electrochemical decomposition in the AAO membrane of a 200nm in aperture diameter. Besides, patterned Cu nanowires are fabricated by photolithography. By this method the depositing time can be controlled to get Cu nanowires with various length/diameter ratio, and the patterned nanowire arrays are highly arranged. The appearance is just the same with the photomask.

Key words: Cu nanowires; electrochemical decomposition; patterning; AAO

一维结构纳米材料(如纳米线和纳米管等)是当前纳米材料研究的一大热点^[1-6]。其中金属纳米线因其独特性能以及在纳米电子器件等方面的应用前景而引起了极大关注^[7-11]。本课题组采用电化学方法沉积了铜纳米线, 该法的突出优点是纳米线的长度可以通过改变实验参数加以控制。金属纳米线的长度或长径比对光学、磁学性质有重要影响, 而整齐排列的图案化纳米线对纳米级电子学、光电子学和分子传感器等领域的研究起到积极的推动作用^[12]。目前, 铜纳米线图案化的研究尚未见报道。笔者以常规易得、已商品化的、孔径为 200 nm 的 AAO(Whatman)为模板, 利用电化学沉积的方法, 制备了常规及图案化的铜纳米线。

1 实验部分

1.1 铜纳米线的制备

采用单室三电极体系, 以饱和甘汞电极为参比电极, 一面溅射金膜的 AAO 模板为工作电极, 铂电极为对电极。电解液为 100 mL 0.5 mol/L CuSO₄ 和 0.1 mol/L H₂SO₄ 的混合液。电磁搅拌下, 在 -0.2 V (vs. SCE) 进行恒电位沉积。时间分别为 10、60 min。将沉积有铜的工作电极取出, 即得到含有铜纳米线

的 AAO 模板。将模板用双面胶固定于平滑陶瓷片上, 置于 3 mol/L 氢氧化钠溶液中 1 h 除去模板得到铜纳米线阵列。用蒸馏水冲洗, 氮气吹干。

1.2 纳米线图案化

用无水乙醇清洗氧化铝模板, 超声振荡 10 s。玻璃片用无水乙醇清洗后放在匀胶机上。将清洗后氧化铝模板放在玻璃片上。待乙醇快干时, 打开匀胶机, 在模板上滴 5 滴光刻胶。待匀胶机停止后将模板取下, 在 83.5℃ 干燥箱中干燥 15 min。紫外光灯稳定 5 min 后, 将模板放在掩模下照射 50 s。再将其取出放在干燥箱中干燥 15 min, 之后放入显影液中清洗 15~20 s。用去离子水洗涤以洗去被氧化的光刻胶, 氮气吹干。在所得模板上进行铜纳米线沉积, 过程如 1.1 所述, 电沉积时间为 20、40 min。

1.3 铜纳米线的表征

将带有纳米管阵列的载波片置于小型离子溅射仪中, 在样品表面真空蒸镀金膜, 蒸镀条件为: 电流 8~10 mA, 真空度 4~6 Pa。然后使用扫描电子显微镜 JSM-6900 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 铜纳米线阵列

图 1 为不同电沉积时间下制得的铜纳米线的

收稿日期: 2007-09-08

作者简介: 周迪(1984-), 女, 硕士生; 余希林(1974-), 男, 博士, 教授, 主要从事一维纳米材料及聚合物纳米复合材料研究, 通讯联系人, 0532-85953269, xlshe@126.com。

SEM照片。所得铜纳米线生长高度基本一致,直径与模板孔的直径基本相当,为200~300 nm。因电沉积时间为30 min,纳米线长度有4~5 μm ,并且纳米线之间排列过于紧凑,密度太大;纳米线顶部粗糙,不光滑。资料表明 AAO 模板上下表面孔径呈由小到大变化的趋势,此次沉积实验可能从模板孔密度比较大的一侧开始进行,从而导致纳米线紧密。这一紧密结构不利于纳米线在纳米光电器件制备中的应用。为了增加纳米线之间距离,开发金属纳米线在光电器件领域中的应用,也进行了沉积时间为60 min 的实验。随着沉积时间的延长,纳米线由于长度增长,与相邻纳米线成束,出现1 μm 左右的空隙。所得纳米线阵列表面比较光滑。但是1 μm 空隙尚不能满足其器件化应用的要求。

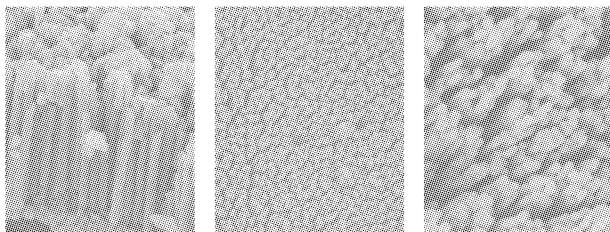


图1 不同电沉积时间下制得铜纳米线的 SEM 照片

因此笔者又设计了制备图案化金属纳米阵列的方案,即先图案化 AAO 模板,再制得图案化金属纳米线阵列。

2.2 图案化铜纳米线

2.2.1 图案化的 AAO 模板

图案化的氧化铝模板如图2所示。AAO模板表面大多数面积被光刻胶堵住,只有在掩膜图案下

的光刻胶被紫外光照射氧化后清洗掉的部分才出现纳米孔,AAO模板被光刻成有规则的图案,并且图案在一定范围内整齐有序。图案形状、大小与掩膜完全一致。图2(b)显示 AAO 模板上圆孔孔径约为5 μm ,圆孔间距亦为5 μm ,但孔型不够圆润。可能是掩膜与胶面之间有较大空隙,紫外光发生衍射现象而造成的。

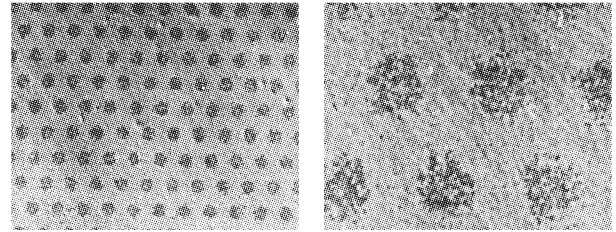


图2 图案化 AAO 模板的 SEM 照片

2.2.2 图案化的铜纳米线

图3为电沉积时间为40、20 min 所得图案化铜纳米线的 SEM 照片。图3(a)可看出铜纳米线排列紧密、整齐,长度为40~50 μm ,其中有些位置并没有生长出纳米线,可能由于显影时间较短,该处的光刻胶没有清洗干净,影响纳米线的生长。也没有图案化的图样,可能是纳米线过长而影响其图案化。

20 min 沉积实验中,图3(b)显示铜纳米线图案整齐,规则有序,单个团簇基本呈现圆形,直径约为5 μm ,团簇间距亦为5 μm ,与掩膜图案完全一致。图3(c)显示每簇纳米线长度约为5 μm ,这一高度的金属纳米线团簇阵列结构,有望应用于新型太阳能电池、红外探测纳米器件等领域。图3(d)中纳米线的长度不同,边缘较长,中间较短,可能是由于溶液浓度梯度的原因使孔边缘纳米线生长较快、中间纳米线生长较慢、较短。

(上接第41页)

[2] Lacroix M, Le T C, Quattara B, *et al.* Use of γ -irradiation to produce films from whey, casein and soy proteins: Structure and functional characteristics[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2002, 63: 827-832.

[3] Seung Y C, Chul R. Sorption characteristics of soy protein films and their relation to mechanical properties[J]. *Lebensm Wiss U-Technol*, 2002, 35: 151-157.

[4] Rhim J W, Gennadios A, Handa A, *et al.* Solubility, tensile, and color properties of modified soy protein films[J]. *J Agri Food Chem*, 2002, 48: 4937-4941.

[5] Mariniello L, Pierro P D, Esposito C, *et al.* Preparation and Mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase[J]. *Journal of Biotechnology*, 2003, 102: 191-198.

[6] 冯新星, 陈建勇, 张建春, 等. 溶胶-凝胶法制备纳米 TiO_2 /丝素复合膜及结构性能研究[J]. *化学学报*, 2006, 64(22): 2281-2286.

[7] 闻燕, 杜予民, 李湛. 壳聚糖/纳米 TiO_2 复合膜的制备和性能[J]. *武汉大学学报:理学版*, 2002, 48(6): 701-704.

[8] 夏友谊. 纳米 TiO_2 /丝素复合膜的制备及其机械性能研究[J]. *材料科学与工艺*, 2006, 14(1): 88-90.

[9] 魏锦, 谭占鳌. 壳聚糖/二氧化硅纳米复合膜的制备、结构与性能表征[J]. *武汉理工大学学报*, 2006(1): 158-160.

[10] Gennadios A, Brandenburg A H, Park J W, *et al.* Water vapor permeability of wheat gluten and soy protein isolate films[J]. *Ind Crops Prod*, 1994, 2: 189-195.

[11] Xi D, Yang C, Liu X, *et al.* Graft polymerization of styrene on soy protein isolate[J]. *J Appl Polym Sci*, 2005, 98: 1457-1461. ■

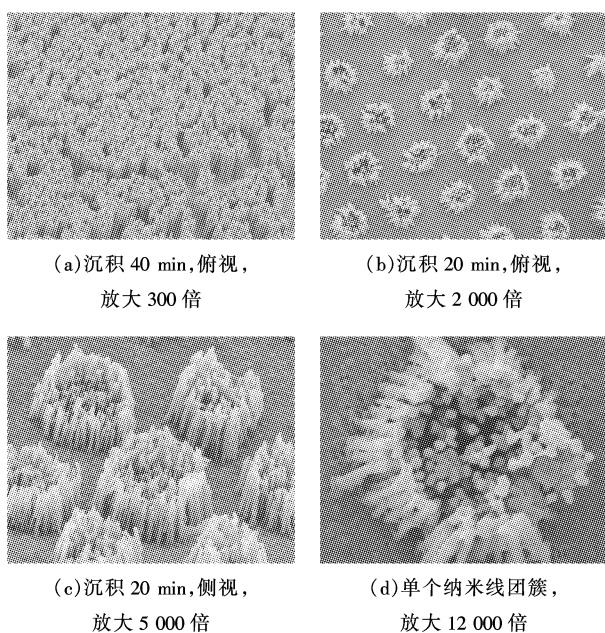


图 3 图案化铜纳米线 SEM 照片

普通模板中生长金属纳米线较易控制,在实验条件稳定的前提下,可得到大面积均匀规整的铜纳米线。而图案化的纳米线呈簇状,操作步骤较为繁杂,尤其是光刻实验的准确性对图案化结果严重,不易得到图案化阵列。而笔者通过 20 min 沉积实验得到了完美的图案化金属纳米线阵列。此光刻技术使纳米线在指定区域生长的实验方法,有利于研究尺寸和形状对金属纳米线的光学、磁性和电子特征

的影响,并在制造实用的新型量子器件方面存在应用前景。

参考文献

- [1] Peng X, Manna L, Yang W, *et al.* Shape control of CdSe nanocrystals [J]. *Nature*, 2000, 404: 59.
- [2] Chang S, Shi H C, Chen C, *et al.* The shape transition of gold nanorods [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 701.
- [3] Korgel B A, Fitzmaurice D. Self-assembly of silver nanocrystals into two-dimensional nanowire arrays [J]. *Advanced Material*, 1998, 10: 661.
- [4] Li M, Schnablegger H, Mann S. Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization [J]. *Nature*, 1999, 402: 393.
- [5] Park S J, Kim S, Lee S, *et al.* Synthesis and magnetic studies of uniform iron nanorods and nanospheres [J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 35: 8581.
- [6] Tanori J, Pileni M P. Control of the shape of copper metallic particles by using a colloidal system as template [J]. *Langmuir*, 1997, 13: 639.
- [7] 胡晓歌, 王铁, 程文龙, 等. 金属纳米线的合成与组装 [J]. *分析化学*, 2004, 32(9): 1240.
- [8] Menon V P, Martin C R. Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles [J]. *Anal Chem*, 1995, 67: 1920.
- [9] Wirtz M, Parker M, Kobayashi Y, *et al.* Molecular sieving and sensing with gold nanotubes membranes [J]. *The Chemical Record*, 2002, 2: 259.
- [10] Jana N R, Murphy C J. Wet chemical synthesis of silver nanorods and nanowires of controllable aspect ratio [J]. *Chem Commun*, 2001: 617.
- [11] Sun Y, Gates B, Mayers B, *et al.* Crystalline of silver nanowires by soft solution processing [J]. *Nano Lett*, 2002(2): 165.
- [12] Yang P. Nanotechnology: Wires on water [J]. *Nature*, 2003, 425: 243. ■

法国已成为世界第四大生物燃料投资市场

根据安永 2007 年生物燃料国家吸引力指数报告,法国是世界第四大生物燃料投资市场。就单一品种而言,法国生物柴油市场位居世界第 2,生物乙醇市场位居世界第 4。

法国政府投资部 CEO 华伟立 (Philippe Favre) 强调“法国是欧盟第二大生物燃料消费国,消费总量占 63%。法国生物燃料创新项目潜力无限”。

法国政府启动了“绿色环境”,致力于推动清洁能源,降低二氧化碳排放,从而推动了生物能源领域发展。法国公路运输企业联合会 (FNTR) 计划推广货物运输车辆使用生物燃料;各大汽车制造商也正积极生产使用生物燃料的清洁车辆。

众多国际生物燃料企业已经落户法国:英国化工生产商 Ineos 和 SICLAÉ, C. Thywissen 一起投资 7 000 万欧元,争取到 2008 年将 Baleycoourt 生物柴油产量翻一番。美国公司 Cargill 计划在其法国西部 Montoir 基地投资 5 000 万

欧元,更好地支持生物柴油生产。

中国以生物燃料乙醇为代表的生物能源发展已开展 5 年,黑龙江、吉林、辽宁、河南、安徽 5 省及湖北、河北、山东、江苏部分地区已基本实现车用乙醇汽油替代普通无铅汽油。中国已成为世界上继巴西、美国之后第三大生物燃料乙醇生产国和应用国。预计生物燃料产业将迅速发展,到 2020 年,生物燃料消费量将占全部交通燃料 15%。

中国投资者可以与法国国家科技竞争园区(包括世界级“工业 & 农业资源园区”和国家级“Capenergy 竞争园区”)结成合作伙伴,参与生物燃料领域尖端研发项目,积极分享法国先进的生物燃料技术和庞大的市场。

法国政府投资部 (IFA) 旨在吸引国际投资并帮助投资者在法国获得成功。它的分支机构遍布全球,在法国、北美、亚洲和欧洲都设有办事处。如需查询更多信息,敬请浏览 www.investinfrance.org。(袁静)